

学校编号: 10348

分类号_____密级_____

学 号: 200225055

UDC _____

厦门大学硕士学位论文

**MoVTaNbO_x催化剂上丙烷选择氧化和
乙烷氧化脱氢反应的研究**

**Studies on the Reaction of the Selective Oxidation of Propane
and the Oxidative Dehydrogenation of Ethane over
MoVTaNbO_x Catalyst**

韩智三

指导教师: 万惠霖 教授

申请学位级别: 硕士

论文提交日期

学位授予单位: 厦门大学

答辩委员会主席

评阅人

专业名称: 物理化学

论文答辩日期:

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2005 年 6 月 16 日

摘 要

低碳烷烃广泛存在于天然气、煤层气、油田气及炼厂气中，目前主要用做燃料使用，其临氧催化转化为烯烃和含氧有机物等化工原料具有重要的意义。

本文研制了一系列 $\text{MoVTeNbO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂，通过优化制备方法和反应条件，得到了具有较好丙烷选择氧化制丙烯醛催化性能的 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂。考察了Nb含量对催化剂结构、氧化还原性、酸碱性及催化性能的影响。结果表明： $\text{MoVTeO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂添加一定量的Nb，催化剂的氧化还原能力基本没有改变，但催化剂的酸性减弱，同时，Nb的加入还有利于Mo、V、Te物种在催化剂表面的分散，Mo的价态降低，减弱了催化剂传输氧的能力，即在催化剂表面形成了‘分立’的氧化中心，降低了丙烷深度氧化的程度。

另外，考察了焙烧气氛对体相 MoVTeNbO_x 催化剂乙烷氧化脱氢反应性能的影响。 N_2 气氛下焙烧的催化剂乙烷转化率和乙烯选择性同时接近90%，而空气下焙烧的催化剂基本无活性。XRD、SEM、Raman、XPS、 H_2 -TPR等表征结果表明： N_2 气氛下焙烧的催化剂具有活性组分 $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ 、 $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_3$ 和 $\text{Mo}_{5-x}(\text{V/Nb})_x\text{O}_{14}$ ，而空气下焙烧的催化剂主要是 MoO_3 ，且催化剂表面V、Te和Nb物种浓度较低，比表面积较小，这可能是导致两者催化性能不同的主要原因。

关键词：丙烷、乙烷、选择性氧化

Abstract

In the present study, a series of support MoVTenbO_x catalysts for selective oxidation of propane to acrolein were prepared and evaluated. The effects of Nb loading on structure, acid-base and redox properties as well as the catalytic performance of the catalysts were investigated. The results are summarized: adding certain amount of Nb to $\text{MoVTeO}_x/\text{SiO}_2$ catalyst doesn't change the redox properties, but reduces the surface acidity of the catalyst. Addition of Nb is also helped to improve the dispersion of Mo、V and Te species, and the oxidation state of Mo species of the catalyst, which will be favorable for the formation of 'isolate' oxidative sites, and decreases the deep oxidation of propane.

The effect of calcination atmosphere on the catalytic performance of MoVTenbO_x catalyst for ODH of ethane was studied. It was found that the catalyst calcined in N_2 -stream exhibits high activity with both ethane conversion and ethane selectivity close 90%, while, the catalyst calcined in air showed almost no activity for ODH of ethane. The results of XRD, SEM, Raman, XPS and H_2 -TPR show that the catalyst calcined in N_2 -stream is consist of $\text{Te}_2\text{M}_{20}\text{O}_{57}$ 、 $\text{Te}_{0.33}\text{MO}_3$ and $\text{Mo}_{5-x}(\text{V/Nb})_x\text{O}_{14}$; but the catalyst calcined in air contains mainly MoO_3 , the surface area and surface concentrations of V, Te and Nb in latter catalyst are also lower than those of the former. These two factors can be used to explain the significant difference in catalytic performance of the two catalysts.

Key words: propane, ethane, selective oxidation

目 录

摘要·····	I
Abstract·····	III

第一章 引言

第一节 低碳烷烃选择氧化反应的研究意义和研究进展·····	1
1.1.1 低碳烷烃选择氧化反应的研究意义·····	1
1.1.2 低碳烷烃选择氧化反应研究现状·····	2
第二节 丙烷选择氧化催化剂简介·····	3
1.2.1 多组分复合氧化物催化剂·····	4
1.2.2 含卤素的催化剂·····	7
1.2.3 含 P 催化剂·····	8
1.2.4 其他催化剂·····	10
第三节 乙烷选择氧化催化剂简介·····	12
1.3.1 过渡金属基氧化物催化剂·····	13
1.3.2 碱金属和碱土氧化物催化剂·····	14
1.3.3 稀土基氧化物催化剂·····	15
第四节 课题的研究目的和设计·····	16
参考文献·····	17

第二章 实验部分

2.1 催化剂的制备·····	23
2.1.1 负载型 MoVTenbO_x 催化剂的制备·····	23
2.1.2 体相 MoVTenbO_x 催化剂的制备·····	25
2.2 催化剂的反应性能评价·····	26
2.2.1 丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能评价·····	26
2.2.1 乙烷氧化脱氢制乙烯反应性能评价·····	30

2.3 催化剂的表征	32
参考文献	33

第三章 负载型 MoVTeNbO_x 催化剂上丙烷选择氧化制丙

烯醛反应性能的研究

3.1 催化剂组成及制备条件对丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能的影响	
3.1.1 Mo 含量对催化剂性能的影响	35
3.1.2 V 含量对催化剂性能的影响	36
3.1.3 Te 含量对催化剂性能的影响	36
3.1.4 Nb 含量对催化剂性能的影响	37
3.1.5 负载量对催化剂性能的影响	38
3.1.6 焙烧温度对催化剂性能的影响	39
3.2 反应条件对催化剂丙烷选择氧化制丙烯醛反应性能的影响	
3.2.1 反应气空速对催化剂性能的影响	40
3.2.2 反应温度对催化剂性能的影响	41
3.2.3 反应气中烷氧比对催化剂性能的影响	43
3.3 本章小结	44
参考文献	45

第四章 Nb对 $\text{MoVTeNbO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂结构和性能影响的研究

4.1 催化剂的组成和结构表征	47
4.1.1 催化剂的比表面积表征	47
4.1.2 催化剂的 XRD 表征	48
4.1.3 催化剂的 Raman 光谱表征	49
4.1.4 催化剂的 XPS 表征	50
4.2 催化剂的氧化还原性和酸碱性表征	53

4.2.1 催化剂的H ₂ -TPR表征	53
4.2.2 催化剂的NH ₃ -TPD表征	53
4.3 本章小结	55
参考文献	56

第五章 载体性质对负载型MoVTaNbO_x催化剂结构和性能的影响

5.1 催化剂的性能评价结果	57
5.2 催化剂的组成和结构表征	58
5.2.1 催化剂的比表面积表征	59
5.2.2 催化剂的 XRD 表征	59
5.3 催化剂的氧化还原性和酸碱性表征	64
5.3.1 催化剂的H ₂ -TPR表征	64
5.3.2 催化剂的NH ₃ -TPD表征	65
5.4 本章小结	67
参考文献	67

第六章 浆态法制备体相MoVTaNbO_x催化剂上乙烷氧化脱氢制乙烯反应的研究

6.1 催化剂的 ODE 性能评价结果	69
6.2 催化剂的组成和结构表征	71
6.2.1 催化剂的 XRD 表征	71
6.2.2 催化剂的 SEM 表征	72
6.2.3 催化剂的 XPS 表征	73
6.3 催化剂的氧化还原性和酸碱性表征	76
6.3.1 催化剂的H ₂ -TPR表征	76
6.3.2 催化剂的NH ₃ -TPD表征	77

6.4 本章小结	78
----------------	----

参考文献	79
------------	----

致谢.....	81
---------	----

厦门大学博士论文摘要库

Table of contents

Abstract

Chapter 1 Introduction

Part 1 Significance and development of the selective oxidation of light alkane1

1.1.1 Significance of the selective oxidation of light alkane1

1.1.2 Development of the selective oxidation of light alkane.....2

Part 2 Brief introduction of the catalysts for selective oxidation of propane.....3

1.2.1 Composite oxide catalyst4

1.2.2 Catalyst including halogen.....7

1.2.3 Catalyst including Phosphorus.....8

1.2.4 Other catalysts10

Part 3 Brief introduction of the catalysts for selective oxidation of ethane12

1.3.1 Transition metal oxide catalyst.....13

1.3.2 Alkali and Alkali earth metal oxide catalyst.....14

1.3.3 Rare earth oxide catalyst.....15

Part 4 Objective and outline of the thesis.....16

References.....17

Chapter 2 Experiments

2.1 Preparation of catalysts.....23

2.1.1 Preparation of supported catalysts	23
2.1.2 Preparation of bulk catalysts	25
2.2 Catalytic performance evaluation of catalysts	26
2.2.1 Catalytic performance evaluation of the catalysts for selective oxidation of propane to acrolein	26
2.2.1 Catalytic performance evaluation of the catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethane	30
2.3 Characterizations of catalysts	32
References.....	33

Chapter 3 Studies on the reaction of selective oxidation of propane to acrolein over supported MoVTaNbO_x catalysts

3.1 Effect of the composition and the preparation condition on the performance of the catalysts

3.1.1 Effect of the Mo content	35
3.1.2 Effect of the V content.....	36
3.1.3 Effect of the Te content	36
3.1.4 Effect of the Nb content	37
3.1.5 Effect of the loading.....	38
3.1.6 Effect of the calcination temperature	39

3.2 Effect of the reaction conditions

3.2.1 Effect of the space velocity	40
3.2.2 Effect of the reaction temperature	41
3.2.3 Effect of C ₃ H ₈ /O ₂	43

3.3 Conclusions

References	45
-------------------------	-----------

Chapter 4 Studies on effect of Nb on the structure and catalytic performance of MoVTeNbO_x/SiO₂ catalyst

4.1 Composition and structure characterizations of the catalysts

4.1.1 BET characterization	47
4.1.2 XRD characterization	48
4.1.3 Raman characterization	49
4.1.4 XPS characterization	50

4.2 Characterizations on the acid-base and redox properties of the catalysts

4.2.1 H ₂ -TPR characterization	53
4.2.2 NH ₃ -TPD characterization	53

4.3 Conclusions

References	56
-------------------------	-----------

Chapter 5 The effect of supports on the structure and catalytic performance of MoVTeNbO_x catalyst

5.1 Results of catalytic performance evaluation

5.2 Characterizations on the composition and structure of the catalysts.....

5.2.1 BET characterization	59
5.2.2 XRD characterization	59

5.3 Characterizations on acid-base and redox properties of the catalysts.....

5.3.1 H ₂ -TPR characterization	64
5.3.2 NH ₃ -TPD characterization	65

5.4 Conclusions

References	67
-------------------------	----

Chapter 6 Studies on the oxidative dehydrogenation of ethane

over MoVTaNbO_x catalysts prepared by slurry method

6.1 Results of catalytic performance evaluation	69
6.2 Characterizations on the composition and structure of the catalysts	71
6.2.1 XRD characterization	71
6.2.2 SEM characterization	72
6.2.3 XPS characterization	73
6.3 Characterizations on the acid-base and redox properties of the catalysts	76
6.3.1 H ₂ -TPR characterization	76
6.3.2 NH ₃ -TPD characterization	77
6.4 Conclusions	78
References	79
Acknowledgments	81

第一章 引言

第一节 低碳烷烃选择氧化反应的研究意义和研究进展

1.1.1 低碳烷烃选择氧化反应的研究意义

烃类选择氧化是过渡金属氧化物催化反应中最大的一类，也是最重要和研究最多的一类[1]。据统计，催化生产的各类有机化学品中，选择催化氧化生产的产品约占 25% [2]，醇、醛、酸、酸酐等都要通过选择氧化反应得到。

现在世界能源的 85%左右来自于石油、煤炭和天然气，虽然近年来核能、太阳能以及水能等新能源的开发利用有了很大的发展，但在今后二、三十年内，石油、煤炭和天然气三大能源仍将在世界经济和社会发展中占主导地位。石油、煤炭和天然气同时也是有机合成工业原料的主要来源。

在三大资源中，石油为人类社会的发展做出了巨大贡献。传统的石油化工主要以炼油和石油化学工业的烯烃为原料。交通运输业和石油工业迅猛发展使石油过度消耗、石油资源日益匮乏，以目前世界石油的储量和消耗量，世界上可供开采的石油资源已经很有限[3]。另一方面，天然气的探明储量不断增大，其产量以每年 20%的速度递增。上述情况使人们清楚地认识到能源和有机合成工业不能过多地依赖于有限的石油资源，而应该调整原料路线和产品结构。

从经济角度来看，七十年代发生的两次石油危机使石油价格大幅上涨[4]，使现有以石油为基础的化学工业运行成本大大增加，这也使人们逐渐转向原料价格相对较低的天然气资源。如果能够开发出有实用价值的工艺路线，通过选择催化氧化直接将低碳烷烃制成有机化工产品，不但可以降低原料成本，而且可以大大简化化学工业的工艺过程，减少投资，显著降低生产成本，具有很高的经济和社会效益。这使得人们对低碳烷烃直接选择氧化反应的研究兴趣越来

越浓，成为催化领域中热门的研究课题之一。

1.1.2 低碳烷烃选择氧化反应研究现状

由于以低碳烷烃作为反应原料成本较低，因此对这方面的研究引起越来越多的重视。本文着重介绍乙烷和丙烷选择氧化反应的有关研究情况。

1.1.2.1 乙烷选择氧化反应研究现状

乙烷在天然气、油田伴生气以及炼厂气中的含量相当可观。而且，乙烷还是甲烷氧化偶联的主要产物之一，因此，乙烷选择氧化反应成为人们的研究热点。

对于乙烯的制取，继理论分析显示ODE反应的优势后，1949年，美国俄勒冈州州立学院的McCullough和Walton[5]进一步从实验上证明，以 O_2 为氧化剂的乙烷氧化脱氢较乙烷的热脱氢是更为有效的制取乙烯过程。

到了上世纪七十年代 [6-8]，对于乙烷氧化脱氢反应的早期研究工作主要集中在变价的过渡金属氧化物如 V_2O_5 、 MoO_3 及它们的复合氧化物如V-Mo-Nb-O等催化剂体系上[6-7]。在八十年代中期，由于 Li^+ -MgO 催化剂在甲烷氧化偶联OCM反应中的成功应用[9-10]，以碱金属促进的碱土金属等非变价的金属氧化物引起人们的广泛关注。但前期的催化剂都存在着如时空产率低、催化剂不够稳定等问题。钙钛矿型化合物由于具有结构稳定的化学性质和组成容易调变等特点，使得其特别适合作为模型催化剂而被广泛应用于催化基础研究。九十年代以来，钙钛矿型化合物作为ODE催化剂的研究逐渐活跃[11-12]，稀土基氧化物催化剂由于具有较好的活性、乙烯选择性和稳定性，特别是添加卤化物后其催化性能明显改善[13-14]，近年来也受到人们的广泛重视。

1.1.2.2 丙烷选择氧化反应研究现状

丙烷选择氧化可制得丙烯、丙烯酸、丙烯醛等重要的化工原料，人们对丙烷选择氧化反应进行了广泛的研究。研究比较多的反应体系是丙烷脱氢制丙烯[15-16]，在没有催化剂的情况下，丙烷可以直接脱氢生成丙烯，这一过程可在

547℃-647℃的高温下实现，但反应温度过高容易使丙烷裂化。如果在催化剂上利用O₂进行氧化脱氢，就会降低反应温度，使反应在较低温度下进行。在丙烷氧化脱氢制丙烯反应中应用较多的是V系和Mo系氧化物催化剂。

丙烷选择氧化制丙烯醛的研究可追溯到六十年代末期，Shatalova [17]等以BiMoAlMgO为催化剂催化丙烷选择氧化制丙烯醛反应，在C₃H₈/O₂ = 4/1，反应温度600℃的条件下，丙烯醛产率为33.3g/(m³·s)。七十年代末期，随着丙烯价格的上涨及正丁烷选择氧化制顺酐的工业化，丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸反应的研究日益受到重视。八十年代以来，丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸反应得到广泛的研究，在研制、开发不同类型的催化剂，揭示化学反应历程及反应条件等方面取得了一定进展。

第二节 丙烷选择氧化催化剂简介

丙烷选择氧化制丙烯醛和丙烯酸分别需要转移六个电子和八个电子，反应中可能需要催化剂有多个活性位、适当的氧化还原性和酸碱性，因此，丙烷选择氧化催化剂一般是多组分、多功能催化剂。

我们尝试着把丙烷选择氧化合成丙烯醛和丙烯酸催化剂分为：1. 多组分复合氧化物催化剂； 2. 含卤素的催化剂； 3. 含P催化剂，包括杂多酸、VPO和磷酸盐催化剂； 4. 其他催化剂四类。在下面的篇幅中，我们将对这些催化剂的反应性能、反应条件、组分的作用进行比较和讨论。

1.2.1 多组分复合氧化物催化剂

丙烷选择氧化制丙烯醛多组分复合金属氧化物催化剂通常是Mo基和V基氧化物催化剂。这类催化剂的体相组成较复杂，它们在反应中的热稳定性较高。现在此类催化剂研究较多的是AgBiMoVO催化剂和MoVTc(Sb)NbO_x催化剂。

1.2.1.1 AgBiMoVO 催化剂

Kim 等人 [18-19] 研究发现，在具有晶格缺陷的白钨矿 $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.45}\text{Mo}_{0.55}\text{O}_4$ 催化剂上， 500°C 、反应气空速为 $3000\text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2=32/59/9$ 的条件下，获得丙烷的转化率为 13.1%，丙烯醛的选择性为 63.5%。

BiMoO 催化剂原是丙烯氧化制丙烯醛和氨氧化制丙烯腈的催化剂，后由日本学者将其改性用于丙烷选择氧化和氨氧化反应。Moro-oka 等对 BiMo(V)O 系列催化剂进行了研究，发现催化剂组成为 $\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.45}\text{Mo}_{0.55}\text{O}_4$ 时，丙烯醛产率最高 [19]。添加 Ag^+ 显著提高了丙烯醛选择性，Moro-oka 等还系统的研究了前置均相反应对催化剂的影响 [19-21]，结果表明，丙烷的选择氧化反应起始于丙烷的气相氧化脱氢，如果不发生气相反应，整个催化反应不会发生。

在 $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.45}\text{Mo}_{0.55}\text{O}_4$ 催化剂上，Mo 是高选择性获得丙烯醛所必需的。 Mo^{6+} 负责把氧物种插入到活化了的烃分子中去生成丙烯醛。在不含 Mo 的催化剂上，不能生成丙烯醛或对丙烯醛的选择性很低。当在催化剂中加入 Mo 后，可以明显提高反应中对丙烯醛的选择性。在催化剂中 V 负责活化丙烷，增加 V 的含量可以提高丙烷的转化率，这是因为 V^{5+} 取代 Mo^{6+} 产生阳离子空位，使晶格氧传输成为可能。Bi 是活化分子氧的中心，并帮助 Mo^{5+} 进行再氧化。在催化剂中添加 Ag^+ 显著提高了对丙烯醛的选择性，这可能是由于 Ag^+ 和 Bi^{3+} 离子半径相近，且它们和氧都是八配位的， Ag^+ 可在晶格中取代 Bi^{3+} 产生晶格缺陷，这样提高了催化剂中晶格氧的流动性，并促进了 Bi 位上的氧化还原循环过程，所以，助剂 Ag^+ 提高了反应中丙烯醛的选择性。由此可见， $\text{Ag}_{0.01}\text{Bi}_{0.85}\text{V}_{0.45}\text{Mo}_{0.55}\text{O}_4$ 催化剂是在多中心协同作用下完成 Redox 循环过程的 [19-20]。

1.2.1.2 MoVTe(Sb)NbO_x 催化剂

MoVTeNbO_x 催化剂是目前报道的丙烷选择氧化制丙烯酸和氨氧化制丙烯腈反应性能最好的催化剂 [21-24]，反应中可获得丙烯酸的收率为 48-53%，达到了工业化的水平。用 Sb 替代催化剂中的 Te，丙烷转化率降低，但丙烯酸选择性

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库